

Prod'n. of ethylene and propylene from methane - in high yield and selectivity without need for prior conversion to synthesis gas

Publication number: DE4333372

Publication date: 1994-04-07

Inventor: SANFILIPPO DOMENICO (IT); ROSSINI STEFANO (IT)

Applicant: SNAM PROGETTI (IT); ENIRICERCHE SPA (IT)

Classification:

- international: C07C2/84; C07C5/32; C07C11/02; C07C2/00;
C07C5/00; C07C11/00; (IPC1-7): C07C11/04

- european: C07C2/84; C07C5/32B2; C07C5/32B4B; C07C11/02

Application number: DE1993433372 19930930

Priority number(s): IT1992MI02280 19921001

Also published as:



US5430219 (A1)

RU2100334 (C1)

Report a data error here

Abstract of DE4333372

Integrated process for the prodn. of olefins, pref. ethylene and propylene from a methane contg. gas mixt. (I) comprises: (A) conversion of methane to higher hydrocarbons (II) by oxidative coupling in the presence of air and/or oxygen in a molar ratio of CH₄/O₂ of 1/100 at 500-1000 deg. C and 0.1-10 atm with a contact time of 0.01-10 (pref. 0.03-3.6) secs.; (B) dehydrogenation of (II) using a catalyst (III) at 400-950 deg. C and 0.01-10 atm with a contact time of 0.01-50 secs. to produce a mixt. contg. the corresp. olefins; (C) removal of H₂O, CO₂, CO and H₂ from the olefin mixt.; (D) removal of unreacted methane and recycling upstream of step (A); (E) sepn. of ethylene from the olefin mixt.; and (F) sepn. of the olefinic mixt. from ethane. USE/ADVANTAGE - The process is useful for the prepn. of ethylene and propylene from natural gas. The process is integrated and does not require the conversion of methane to syn-gas and gives higher yield and selectivity than prior art.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 43 33 372 A 1

⑤① Int. Cl.⁵:
C 07 C 11/04

②① Aktenzeichen: P 43 33 372.9
②② Anmeldetag: 30. 9. 93
④③ Offenlegungstag: 7. 4. 94

DE 43 33 372 A 1

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①

01.10.92 IT MI92A002280

⑦① Anmelder:

Snamprogetti S.p.A., Mailand/Milano, IT;
Eniricerche S.p.A., Mailand/Milano, IT

⑦④ Vertreter:

Frhr. von Pechmann, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Behrens, D., Dr.-Ing.; Brandes, J., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat.; Goetz, R., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.;
von Hellfeld, A., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte;
Würtenberger, G., Rechtsanw., 81541 München

⑦② Erfinder:

Sanfilippo, Domenico, Mailand/Milano, IT; Rossini,
Stefano, Mailand/Milano, IT

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Integriertes Verfahren zur Herstellung von Olefinen aus Methan-enthaltenden Gasmischungen

⑤⑦ Integriertes Verfahren zur Herstellung von Olefinen, insbesondere Ethylen und Propylen, ausgehend von einer Methan-enthaltenden Gasmischung, dadurch gekennzeichnet, daß das integrierte Verfahren im wesentlichen die folgenden Stufen umfaßt:

- Umwandlung von Methan in höhere Kohlenwasserstoffe durch oxidative Kopplung, die in Gegenwart von Luft und/oder Sauerstoff mit einem Molverhältnis CH_4/O_2 im Bereich von 1 bis 100, bei einer Temperatur im Bereich von 500 bis 1000°C und einem Druck im Bereich von 0,01 bis 10 atm und während einer Kontaktzeit im Bereich von 0,01 bis 10 Sekunden, vorzugsweise von 0,03 bis 3,6 Sekunden, durchgeführt wurde;
- Dehydrogenierung der höheren Kohlenwasserstoffe mittels eines Katalysatoren bei einer Temperatur im Bereich von 400 bis 950°C unter einem Druck im Bereich von 0,01 bis 10 atm und während einer Kontaktzeit im Bereich von 0,01 bis 50 Sekunden, wobei eine Mischung erhalten wird, die die entsprechenden Olefine enthält;
- Entfernung von H_2O , CO_2 , CO und H_2 aus der erhaltenen olefinischen Mischung;
- Entfernung nicht umgewandelten Methans aus der olefinischen Mischung und Recyclen derselben stromaufwärts der oxidativen Kopplungsstufe;
- Abtrennung des Ethylens aus der olefinischen Mischung;
- Abtrennung der olefinischen Mischung von nicht-dehydrogeniertem Ethan.

DE 43 33 372 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 02. 94 408 014/479

10/47

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein integriertes Verfahren zur Herstellung von Olefinen, ausgehend von Methan-enthaltenden Gasmischungen, insbesondere natürlich vorkommenden Gasmischungen (Erdgas).

Das Ausmaß, in dem industriell Verbindungen eingesetzt werden, die eine Vielzahl von Kohlenstoffatomen enthalten, ist beträchtlich. Es gibt drei Quellen für Kohlenstoffatome: Petroleum (Erdöl) zur Zeit die Hauptquelle (Petrochemie); natürliches Gas, dessen Hauptkomponente (bei weitem) Methan ist und das sehr oft zusammen mit Petroleum vorgefunden wird; und Kohle.

Abgesehen von den höheren Komponenten, die in feuchtem Erdgas enthalten sind und welche als solche eingesetzt werden können, erfordert die industrielle chemische Ausbeutung von Methan und Kohle, daß wenigstens ein Grundgerüst von zwei Kohlenstoffatomen aufgebaut und eine reaktive Stelle, beispielsweise eine Doppelbindung, eingeführt wird: Deshalb ist es vorgreiflich erforderlich, jene (Methan und Kohle) wenigstens in Ethylen umzuwandeln.

Ein gebräuchliches Verfahren, um dieses zu erreichen, ist das sogenannte Syngas-Verfahren. Hierbei können Mischungen verschiedener Arten von höheren paraffinischen und olefinischen Kohlenwasserstoffen (beispielsweise solche, die zwei oder mehr Kohlenstoffatome enthalten) durch das sogenannte "Fischer-Tropsch"-Verfahren gewonnen werden; und durch deren anschließende Modifikation über Fe-, Co-, Ni-Katalysatoren, als solche, oder Mischungen davon, in verschiedener Weise modifiziert werden. Nach einer anderen Verfahrensweise kann Syngas in Methanol über Cu-, Zn-, Al-, Cr-basierte Katalysatoren von oxidischem Charakter umgewandelt werden ("oxidische Katalysatoren"), gemäß vielfach im industriellen Ausmaß eingesetzter Technologien, und Methanol kann im Anschluß daran in Olefine umgewandelt werden, über Zeolithen gemäß dem MTO-Verfahren.

Das grundlegende Problem bei all den zuvor genannten Verfahren liegt darin, daß die Syngasherstellung sehr aufwendig ist und ökonomisch eine Belastung darstellt. Deshalb wird es als ein Ziel von höchstem Interesse angesehen, Ethylen direkt aus einer Primärquelle von Kohlenstoffatomen zu erhalten, ohne daß man auf die intermediäre Syngasherstellung zurückgreifen muß. Während eine solche direkte Route im Falle von Kohle unmöglich ist, kann man Methan vorteilhafterweise mit Luft (Sauerstoff) über oxidischen Katalysatoren reagieren lassen, wobei Mischungen von Kohlenwasserstoffen mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen erhalten werden: Eine solche Reaktion ist als "oxidative Kopplung" bekannt.

Innerhalb einer Fraktion, die "n"-Kohlenstoffatome enthält, überwiegt im allgemeinen die paraffinische Komponente die olefinische. Nur wenn man mit langen Kontaktzeiten arbeitet, bei den höchsten Arbeitstemperaturen, die für das oxidative Koppeln berichtet werden, das sind 850—950°C, und in Gegenwart von größeren Mengen Sauerstoff, können Olefine in einer Menge erhalten werden, die derjenigen des Paraffins gleich oder etwas darüber ist.

Unglücklicherweise bedeutet eine lange Kontaktzeit schlechten Mengendurchsatz pro Katalysatorvolumen (oder Massen) -Einheit und Zeiteinheit, während größere Mengen Sauerstoff, soweit eine höhere Methanumsatzgeschwindigkeit vorhanden ist, zu einer geringeren Selektivität bei der Kohlenwasserstoffbildung für die oxidative Kopplungsreaktion führt.

Nach einem alternativen Verfahren wurde festgestellt, daß der Zusatz von flüchtigen, Chlor enthaltenden organischen Verbindungen die Bildung von Ethylen aus Ethan begünstigen kann. Das Vorhandensein solcher chlorierten Verbindungen bedingt die Anwesenheit von Chlor im Endprodukt. Ein solches Vorhandensein begrenzt in beträchtlicher Weise den möglichen Einsatz von Olefin wegen der Materialeigenschaften und Korrosionsproblemen.

Die Anmelder haben nun ein Verfahren gefunden, das eine beträchtliche Steigerung des Olefin/Paraffin-Verhältnisses bei jeder Fraktion mit "n" Kohlenstoffatomen ermöglicht, wobei "n" in den meisten Fällen gleich zwei oder drei ist und manchmal auch vier. Dieses Verfahren besteht in der Kombination einer oxidativen Kopplung als erstem Schritt und einer katalytischen Dehydrogenierung als zweitem Schritt.

Das integrierte Verfahren zur Herstellung von Olefinen, ausgehend von Gasmischungen die Methan enthalten, welches Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist, wird dadurch gekennzeichnet, daß das integrierte Verfahren im wesentlichen die folgenden Schritte umfaßt:

- Umwandlung des Methans in höhere Kohlenwasserstoffe durch oxidative Kopplung, die in Gegenwart von Luft und/oder Sauerstoff in einem Molverhältnis CH_4/O_2 in einem Bereich von 1 bis 100, vorzugsweise von 1,5 bis 20, bei einer Temperatur im Bereich von 500 bis 1000°C, vorzugsweise von 700 bis 950°C, bei einem Druck in einem Bereich von 0,01 bis 10 atm, vorzugsweise von 0,5 bis 5 atm, und über eine Kontaktzeit in einem Bereich von 0,01 bis 10 Sekunden, vorzugsweise von 0,03 bis 3,6 Sekunden, durchgeführt wird;
- Dehydrogenierung der höheren Kohlenwasserstoffe mittels eines Katalysatoren bei einer Temperatur im Bereich von 400 bis 950°C, vorzugsweise von 500 bis 800°C, bei einem Druck im Bereich von 0,01 bis 10 atm und während einer Kontaktzeit im Bereich von 0,01 bis 50 Sekunden, vorzugsweise von 0,1 bis 20 Sekunden, wobei eine olefinreiche Mischung erhalten wird;
- Entfernung von H_2O , CO_2 , CO und H_2 aus der erhaltenen olefinischen Mischung;
- Entfernung des umgewandelten Methans aus der olefinischen Mischung und Recyclen (zurückführen) stromaufwärts der oxidativen Kopplungsstufe;
- Abtrennung des Ethylens aus der olefinischen Mischung;
- Abtrennung gegebenenfalls vorhandenen nicht dehydrogenierten Ethans aus der olefinischen Mischung, gegebenenfalls recyceln desselben stromaufwärts der oxidativen Kopplungsstufe und stromaufwärts der Dehydrogenierungsstufe;
- gegebenenfalls Unterteilungen in eine oder mehrere Stufen der in der Mischung verbliebenen schwere-

ren Kohlenwasserstoffe, so daß paraffinische Kohlenwasserstoffe mit drei oder mehreren Kohlenstoffatomen erhalten werden, die wenigstens teilweise stromaufwärts von der Dehydrogenierungsstufe recyclet werden können; und olefinische Kohlenwasserstoffe enthaltend drei oder mehrere Kohlenstoffatome.

Das frische, Methan enthaltende Ausgangsmaterial kann stromaufwärts der oxidativen Kopplungsstufe zugeführt werden, oder stromabwärts der oxidativen Kopplungsstufe und stromaufwärts der Dehydrogenierungsstufe gemäß der enthaltenden Menge Methan: Die Zufuhr von frischem Ausgangsmaterial stromaufwärts der oxidativen Kopplungsstufe wird dann bevorzugt, wenn das frische Ausgangsmaterial natürliches Gas (Erdgas) ist, das im wesentlichen aus Methan besteht; die stromabwärtige Zufuhr wird bevorzugt, wenn das frische Ausgangsmaterial ein feuchtes natürlich vorkommendes Gas ist, das Kohlenwasserstoffe mit zwei oder mehreren Kohlenstoffatomen enthält.

Darüberhinaus ist es vorteilhaft, wenigstens einen Teil des H_2O , das aus der olefinischen Mischung entfernt wurde und/oder wenigstens einen Teil CO_2 , das aus der olefinischen Mischung stromaufwärts der oxidativen Kopplungsstufe entfernt wurde, zu recyceln.

Das Recyceln von CO_2 erhöht die Selektivität gegenüber Kohlenwasserstoffen in der oxidativen Kopplungsstufe um wenigstens 15%, jedoch zum Nachteil des Verhältnisses $C_2 = /C_2$, das aber durch die Dehydrogenierung wieder hergestellt wird.

Das Recyceln von H_2O erhöht geringfügig die Selektivität gegenüber Kohlenwasserstoffen in der oxidativen Kopplungsstufe, ohne daß das $C_2 = /C_2$ -Verhältnis negativ beeinflusst wird; dieses Verhältnis kann dann durch die Dehydrogenierung erhöht werden.

Die Methanumwandlungsstufe (oxidative Kopplung) kann ausgeführt werden, indem man sich vorteilhaft der dem Stand der Technik bekannten Katalysatoren bedient, wie beispielsweise jener, die in der Patentanmeldung IT-19284 A90 derselben Anmelder offenbart wird. Diese Katalysatoren enthalten:

- Ein Element, ausgewählt aus Ge, Si, Sn, Ti, Zr;
- ein Element, ausgewählt aus La, Sc, Y;
- ein Alkali- oder Erdalkalimetall.

Die Dehydrogenierung mittels eines Katalysatoren kann entweder eine katalytische Dehydrogenierung mit Wasserstoffbildung oder eine oxidative katalytische Dehydrogenierung sein.

Die katalytische Dehydrogenierung mit Wasserstoffbildung von Olefinen mit einer geringen Zahl an Kohlenstoffatomen wird gegenwärtig aufindustriellem Niveau mit den Kohlenwasserstoffen des C_4 -Schnittes, im wesentlichen Isobutan, durchgeführt entsprechend der Verfahrensweisen, die von Snamprogetti, Oleflex, Houdry entwickelt wurden.

Mittels der gleichen Technologien können auch Ethan und Propan verarbeitet werden, indem man in geeigneter Weise die Verfahrensbedingungen ändert, um die entsprechenden Olefine zu erhalten.

Brauchbare Katalysatoren für die oxidative katalytische Dehydrogenierung sind aus dem Stand der Technik bekannt, beispielsweise Katalysatoren wie beschrieben in "Symposium on Natural Gas Upgrading II", San Francisco, (1992), Seite 200 (Ferreira P.R., De. Gouveia V., Rosa F.).

Die Anmelder haben darüberhinaus überraschenderweise festgestellt, daß durch die Verwendung geeigneter Dehydrogenierungskatalysatoren in der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens die Dehydrogenierungsreaktion in die Olefine der Paraffine, die in dem Auslaß enthalten sind, der die oxidative Kopplungsstufe verläßt, derart erhalten werden kann, daß Dampfreformierung, Wassergasverschiebung usw. auf einem Minimum gehalten werden.

Hierfür geeignete Katalysatoren sind jene, die in den italienischen Patentanmeldungen IT-21 180 A85, IT-19 283 A90 und IT-MI 92A 000 556 des gleichen Anmelders beschrieben werden.

Durch die Auswahl dieser Katalysatoren ergeben sich bei der katalytischen Dehydrogenierung mit Wasserstoffbildung optimale Ausbeuten, da diese nicht durch die Anwesenheit von Methan beeinflusst wird, das bei den meisten Einsatzbedingungen als inerte Begleitsubstanz angesehen werden kann. Eine geeignete Verfahrenseinstellung macht es darüberhinaus möglich, feuchte natürliche Gase (das sind solche, die C_2 , C_3 - usw. Kohlenwasserstoffe enthalten) behandelt werden können, ohne daß man auf spezifische Trennungsvorrichtungen für Kohlenwasserstoffe, die andere als Methan sind, zurückgreifen muß, und "upgrading" solcher höherer Komponenten als Olefine.

In der ersten Patentanmeldung (IT-21 180 A85) basiert der eingesetzte Katalysator auf Aluminium, Chrom, Kalium und Silicium; die Herstellung dieser Katalysatoren geht von Aluminiumoxid in Mikrosphärenform aus, die zuerst bei Temperaturen im Bereich von 500 bis 700°C erhitzt (gezündet) werden, dann bei Temperaturen höher als 1000°C über mehrere Stunden. Im Anschluß daran werden die calcinierten Produkte mit einer Lösung, die Chrom- und Kaliumverbindungen enthält oder separaten Lösungen dieser Verbindungen imprägniert, getrocknet und dann wieder mit einer Lösung, die eine Siliciumverbindung enthält, imprägniert und schließlich getrocknet und dann erneut auf eine Temperatur bis zu 700°C erhitzt (behandelt).

Bei der zweiten Patentanmeldung wird eine katalytische Zusammensetzung beansprucht, die gebildet wird durch:

- Platin in einer Menge von 0,1 bis 3 Gew.-%;
- gegebenenfalls Zinn in einer Menge von 0 bis 1,5 Gew.-%;
- einen Träger, ausgewählt aus titaniertem Aluminiumoxid (Alumina), titaniertem Siliciumoxid (Silica) und/oder Titansilikat (Titansilikat), wobei die Titanmenge in dem Träger im Bereich von 0,05 bis 3 Gew.-% liegt.

In der dritten Patentanmeldung werden katalytische Zusammensetzungen offenbart, die Gallium, Aluminiumoxid (Alumina), gegebenenfalls Silica (Siliciumoxid) und/oder eines oder mehrere Alkali- oder Erdalkalimetalle enthält, welche mittels thermischer Aktivierung an Luft bei einer Temperatur im Bereich von 450 bis 1000°C aktiviert werden, gefolgt durch eine Post-Aktivierung, die mittels der folgenden Schritte ausgeführt wird:

- 5 — Oxidation mit Luft und/oder Sauerstoff oder einer Mischung, die wenigstens 5 Vol.-% Sauerstoff enthält, in einem Inertgas, während einer Zeit im Bereich von 1 bis 180 Minuten, bei einer Temperatur im Bereich von 500 bis 1000°C und vorzugsweise bei einer Zeit im Bereich von 30 bis 90 Minuten;
- Waschen mit einem Inertgas während einer Zeit im Bereich von 1 bis 10 Minuten;
- 10 — Reduktion mit Wasserstoff oder einer Mischung, die wenigstens 10 Vol.-% Wasserstoff enthält, und einem inerten oder reduzierenden Gas, während einer Zeit im Bereich von 1 bis 120 Minuten bei Temperaturen in einem Bereich von 450 bis 800°C.

Insbesondere enthalten bevorzugte katalytische Zusammensetzungen nach jener Patentanmeldung:

- 15 — Gallium in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 33,6 Gew.-% (als Ga_2O_3),
- Silica (Siliciumoxid) in einer Menge im Bereich von 0,08 bis 3 Gew.-%;
- gegebenenfalls ein oder mehrere Alkali- oder Erdalkalimetalle in einer Menge im Bereich von 0 bis 5 Gew.-%;
- 20 — Alumina (Aluminiumoxid) als Rest auf 100, in Delta- oder Theta-Phase, oder als eine Mischung der Delta- + Theta- oder Delta- + Theta- + Alpha-Phasen.

Das beanspruchte Verfahren wird im folgenden mit Blick auf die anliegenden Figuren näher erläutert.

- 25 — In dem Fließdiagramm der Fig. 1 wird das frische Ausgangsmaterial, das im wesentlichen Methan (1) enthält, mit dem Oxidationsmittel (2) (Luft und/oder Sauerstoff) und recycletem Methan (17) vermischt und innerhalb des Reaktors (3) durch oxidative Kopplung in höhere Kohlenwasserstoffe umgewandelt. Der Ausfluß (4) aus dem Reaktor, vermischt mit gegebenenfalls recycletem Ethan (22) und Propan (24), wird dem Dehydrogenierungsreaktor (5) zugeführt, in dem die höheren paraffinischen Kohlenwasserstoffe sodann katalytisch derart dehydrogeniert werden, daß ein Strom erhalten wird, der reicher (angereichert) an Olefinen (6) ist.

- 30 Aus diesem Strom (6) wird zunächst H_2O (8) im Schritt (7) entfernt, dann wird in dem Schritt (9) CO_2 (10) entfernt und schließlich werden in (11) CO und H_2 (12) entfernt.

Ein Teil des H_2O (13) und ein Teil des CO_2 (14) kann gegebenenfalls stromaufwärts der oxidativen Kopplungsstufe (3) recyclet werden.

- 35 Der gereinigte olefinische Strom (15) wird einem Separator (16) zugeführt, um gegebenenfalls nicht umgesetztes Methan (17) zurückzugewinnen, das dann stromaufwärts der oxidativen Kopplungsstufe (3) recyclet wird.

- Diese Mischung, aus der Methan entfernt wurde (18), wird in (19) von Ethylen (20) befreit; dann in (21) von Ethan (22) befreit und schließlich in (23) in einen Strom, der im wesentlichen Propan (24) enthält, einen Strom, der im wesentlichen C_3 -Olefine (25) enthält, einen Strom, der im wesentlichen C_4 -Olefine (26) enthält und einen Strom, der C_4 -Paraffine (27) enthält, unterteilt.

- 40 Je nach dem vorliegenden Fall können die paraffinischen Ströme (Ethan (22), Propan (24), C_4 -Paraffine (27)) entweder teilweise oder insgesamt stromaufwärts des katalytischen Dehydrogenierungsreaktors (5) recyclet werden.

- 45 Das Fließdiagramm gemäß Fig. 2 ist im wesentlichen analog dem Fließdiagramm der Fig. 1, aber die Zufuhr der Methan-enthaltenden Ausgangsprodukte findet nicht stromaufwärts der oxidativen Kopplungsstufe, sondern im Gegenteil stromabwärts dazu und stromaufwärts zu der katalytischen Dehydrogenierungsstufe (5) statt.

Diese zweite Ausführungsform wird bevorzugt, wenn die frische Ausgangssubstanz ein feuchtes Gas ist: In diesem Fall ist es nicht erforderlich, das Methan von C_2 -Fraktionen abzutrennen und das letztere wird veredelt durch Umwandlung der paraffinischen Fraktion in das entsprechende Olefin.

Zum besseren Verständnis der Erfindung werden im folgenden einige Beispiele angeführt.

50

Beispiele 1—19

- 55 Es wurden einige Tests im Labor durchgeführt, wobei immer von einem Ausgangsprodukt ausgegangen wurde, das im wesentlichen Methan enthielt, wobei die Ausführungsmodalität gemäß Fig. 1 eingesetzt wurde, ohne daß Ethan 22, das aus der olefinischen Mischung stromabwärts der Umwandlungsstufe abgetrennt wurde, recyclet wurde, und unter Verwendung des folgenden katalytischen Systems zur Umwandlung: * Zr : La : Na = 1 : 1 : 1, in Mol; und was die Dehydrogenierung angeht:

- 60 — Die katalytische Dehydrogenierung (Beispiele 1, 2, 4, 5, 7, 8, 10): Al:Cr:K:Si = 5 : 1 : 0,1 : 0,1, in Mol;
- oxidative Dehydrogenierung (Beispiel 18): MnO_2 10 Gew.-%; Na_2O 0,5 Gew.-%; SiO_2 89,5 Gew.-%.

In den Beispielen 1, 2, 4, 5, 7, 8, 10, 18 wurden die H_2O - (13) und CO_2 -Ströme (14) nicht recyclet, während im Beispiel 12 nur CO_2 34 Vol.-% in die oxidative Kopplungsstufe recyclet wurde; und im Beispiel 15 wurde nur H_2O (20 Vol.-%) zu der oxidativen Kopplungsstufe recyclet.

- 65 Die Beispiele 3, 6, 9, 13, 14, 16, 17, 19 sind Vergleichsbeispiele, weil bei diesen Beispielen die Dehydrogenierungsstufe nicht ausgeführt wurde und nur die oxidative Kopplungsstufe ausgeführt wurde unter Verwendung des gleichen katalytischen Systems; insbesondere wurden in den Vergleichsbeispielen 3, 6, 9, 13, 16, 19 die H_2O - und CO_2 -Ströme nicht recyclet, während in den Vergleichsbeispielen 14 und 17 die recycleten Ströme analog

denjenigen der entsprechenden Beispiele 12 und 15 sind.
Die erhaltenen Ergebnisse werden in der Tabelle I wiedergegeben.

Tabelle I

Bei- spiel	C ₁ /O ₂ Verhältnis	t ₀ , Sekunden	T ₀ , °C	t _d , Sekunden	T _d , °C	CH ₄ Gehalt (%)	C ₂ / C ₂ Verhältnis	CO ₂ Volumen (%)	H ₂ O (%)	Volumen
1	10	0.2	800	1.0	725	12.8	0.90	---	---	---
2	10	0.2	820	2.0	745	10.2	4.22	---	---	---
3	10	0.2	800	---	---	14.0	0.60	---	---	---
4	10	0.5	800	1.0	735	11.6	1.56	---	---	---
5	10	0.5	800	2.5	742	10.7	2.78	---	---	---
6	10	0.5	800	---	---	12.5	0.80	---	---	---
7	5	0.5	800	1.0	750	19.6	1.54	---	---	---
8	5	0.5	800	5.0	760	18.5	4.50	---	---	---
9	5	0.5	800	---	---	22.0	0.93	---	---	---
10	5	1.0	800	2.0	755	18.0	2.90	---	---	---
11	5	0.5	800	---	---	21.8	1.01	---	---	---
12	5	1.04	750	2.5	745	18.1	3.02	34	---	---
13	5	1.5	750	---	---	21.5	1.02	---	---	---
14	5	1.02	750	---	---	19.0	0.96	34	---	---
15	5	1.15	750	2.5	753	18.4	2.94	---	20	---
16	5	1.34	750	---	---	19.2	0.74	---	---	---
17	5	1.15	750	---	---	19.5	0.76	---	20	---
18	5	0.4	800	3.0	675	18.2	3.90	---	---	---
19	5	0.4	800	---	---	19.1	0.70	---	---	---

t_c = Kontaktzeit in der oxidativen Kopplungsstufe
t_d = Kontaktzeit in der Dehydrogenierungsstufe
T₀ = Temperatur in der oxidativen Kopplungsstufe
T_d = Temperatur in der Dehydrogenierungsstufe

Patentansprüche

1. Integriertes Verfahren zur Herstellung von Olefinen, insbesondere Ethylen und Propylen, ausgehend von einer Methan-enthaltenden Gasmischung, dadurch gekennzeichnet, daß das integrierte Verfahren im wesentlichen die folgenden Stufen umfaßt:
 - Umwandlung von Methan in höhere Kohlenwasserstoffe durch oxidative Kopplung, die in Gegenwart von Luft und/oder Sauerstoff mit einem Molverhältnis CH_4/O_2 im Bereich von 1 bis 100, bei einer Temperatur im Bereich von 500 bis 1000°C und einem Druck im Bereich von 0,01 bis 10 atm und während einer Kontaktzeit im Bereich von 0,01 bis 10 Sekunden, vorzugsweise von 0,03 bis 3,6 Sekunden, durchgeführt wurde;
 - Dehydrogenierung der höheren Kohlenwasserstoffe mittels eines Katalysatoren bei einer Temperatur im Bereich von 400 bis 950°C unter einem Druck im Bereich von 0,01 bis 10 atm und während einer Kontaktzeit im Bereich von 0,01 bis 50 Sekunden, wobei eine Mischung erhalten wird, die die entsprechenden Olefine enthält;
 - Entfernung von H_2O , CO_2 , CO und H_2 aus der erhaltenen olefinischen Mischung;
 - Entfernung nicht umgewandelten Methans aus der olefinischen Mischung und Recyclen derselben stromaufwärts der oxidativen Kopplungsstufe;
 - Abtrennung des Ethylens aus der olefinischen Mischung;
 - Abtrennung der olefinischen Mischung von nicht-dehydrogeniertem Ethan.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem die oxidative Kopplung durchgeführt wird bei einem Mol-Verhältnis CH_4/O_2 im Bereich von 1,5 bis 20, bei einer Temperatur im Bereich von 700 bis 950°C, unter einem Druck im Bereich von 0,5 bis 5 atm und während einer Kontaktzeit im Bereich von 0,03 bis 3,6 Sekunden.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem die Dehydrogenierung mittels eines Katalysatoren bei einer Temperatur im Bereich von 500 bis 800°C, während einer Kontaktzeit im Bereich von 0,01 bis 20 Sekunden durchgeführt wird.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem nach der Ethanabtrennung die schwereren Kohlenwasserstoffe, die in der Mischung verbleiben, unterteilt werden in eine oder mehrere Stufen, so daß paraffinische Kohlenwasserstoffe mit drei oder mehreren Kohlenstoffatomen erhalten werden, die wenigstens teilweise stromaufwärts der Dehydrogenierungsstufe recyclet werden können, und olefinische Kohlenwasserstoffe mit drei oder mehreren Kohlenstoffatomen.
5. Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem Ethan, das von der olefinischen Mischung abgetrennt wurde, stromabwärts der oxidativen Kopplung und stromaufwärts der Dehydrogenierungsstufe recyclet werden.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem die Methan-enthaltende Gasmischung stromaufwärts der oxidativen Kopplung zugeführt wird.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, bei dem das Gas ein natürliches Gas, das im wesentlichen aus Methan besteht, ist.
8. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem die Methan-enthaltende Gasmischung stromabwärts der oxidativen Kopplung und stromaufwärts der Dehydrogenierungsstufe zugeführt wird.
9. Verfahren gemäß Anspruch 7, bei dem die Gasmischung ein feuchtes natürlich (vorkommendes) Gas ist, das Kohlenwasserstoffe mit zwei oder mehreren Kohlenstoffatomen enthält.
10. Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem wenigstens ein Teil des entfernten H_2O stromaufwärts der oxidativen Kopplungsstufe recyclet wird.
11. Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, bei dem wenigstens ein Teil des entfernten CO_2 stromaufwärts der oxidativen Kopplungsstufe recyclet wird.
12. Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, bei dem der Katalysator der Dehydrogenierungsstufe auf Aluminium, Chrom, Kalium und Silicium basiert.
13. Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, bei dem der Katalysator der Dehydrogenierungsstufe gebildet wird durch:
 - Platin in einer Menge in einem Bereich von 0,1 bis 3 Gew.-%;
 - gegebenenfalls Zinn in einer Menge im Bereich von 0 bis 1,5 Gew.-%;
 - einen Träger, ausgewählt aus titaniertem Alumina (Aluminiumoxid), titaniertem Silica (Siliciumoxid) und/oder Titan-Silicalit (Titansilikat), wobei der Titangehalt in dem Träger im Bereich von 0,05 bis 3 Gew.-% liegt.
14. Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, bei dem der Katalysator der Dehydrogenierungsstufe Gallium, Alumina (Aluminiumoxid), gegebenenfalls Silica (Siliciumoxid) und/oder ein oder mehrere Alkali- oder Erdalkalimetalle enthält.
15. Verfahren gemäß Anspruch 14, wobei der Katalysator enthält:
 - Gallium in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 33,6 Gew.-% (als Ga_2O_3),
 - Silica (Siliciumoxid) in einer Menge im Bereich von 0,08 bis 3 Gew.-%,
 - gegebenenfalls ein oder mehrere Alkali- oder Erdalkalimetalle in einer Menge im Bereich von 0 bis 5 Gew.-%,
 - Alumina (Aluminiumoxid), als Rest auf 100, als Delta- oder Theta-Phase, oder als eine Mischung der Delta- + Theta- oder Delta- + Theta- + Alpha-Phasen.

16. Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 15, bei dem die oxidative Kopplungsstufe enthält:

- ein Element, ausgewählt aus Ce, Si, Sn, Ti, Zr;
- ein Element, ausgewählt aus La, Sc, Y;
- ein Alkali- oder Erdalkalimetall.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

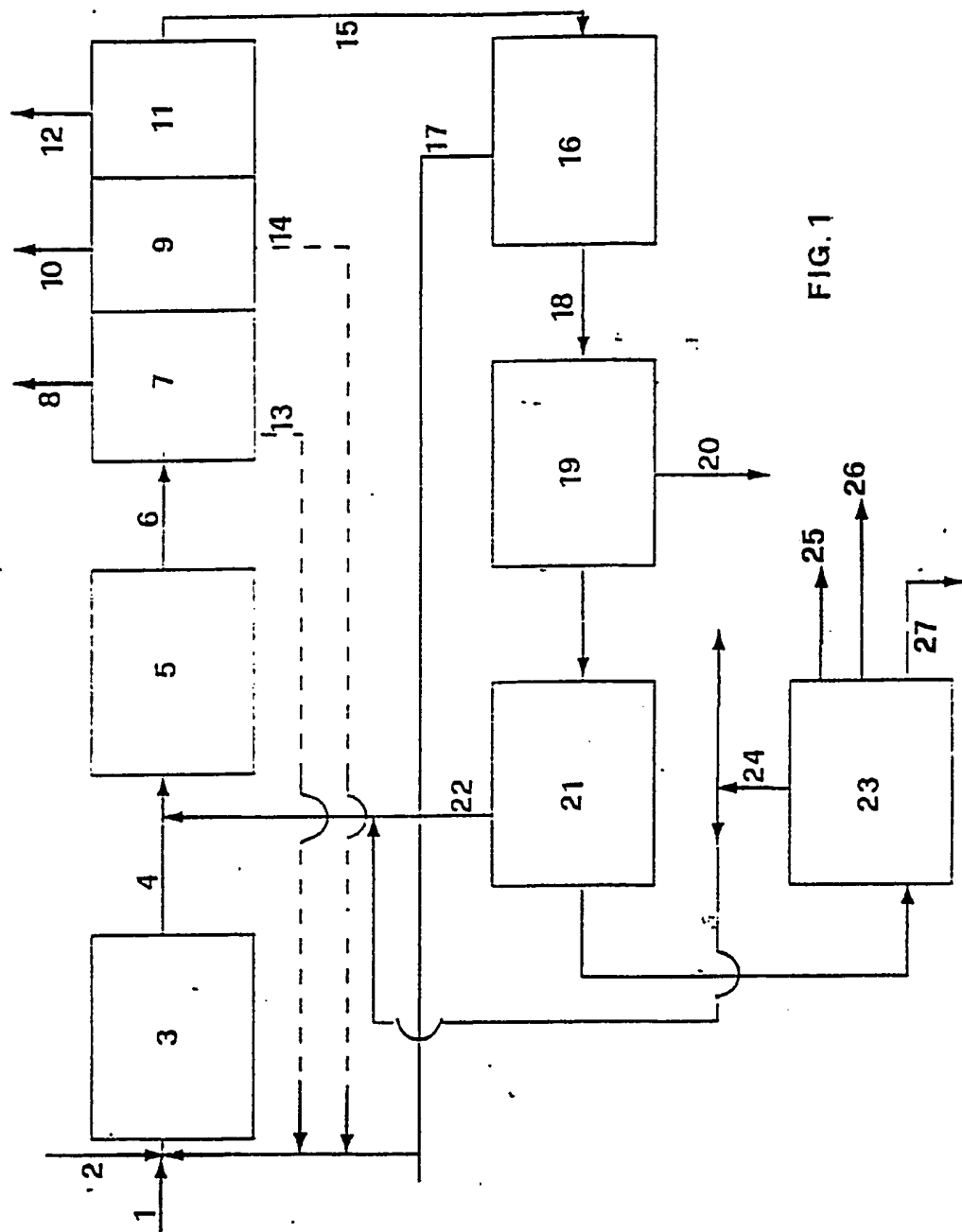


FIG. 1

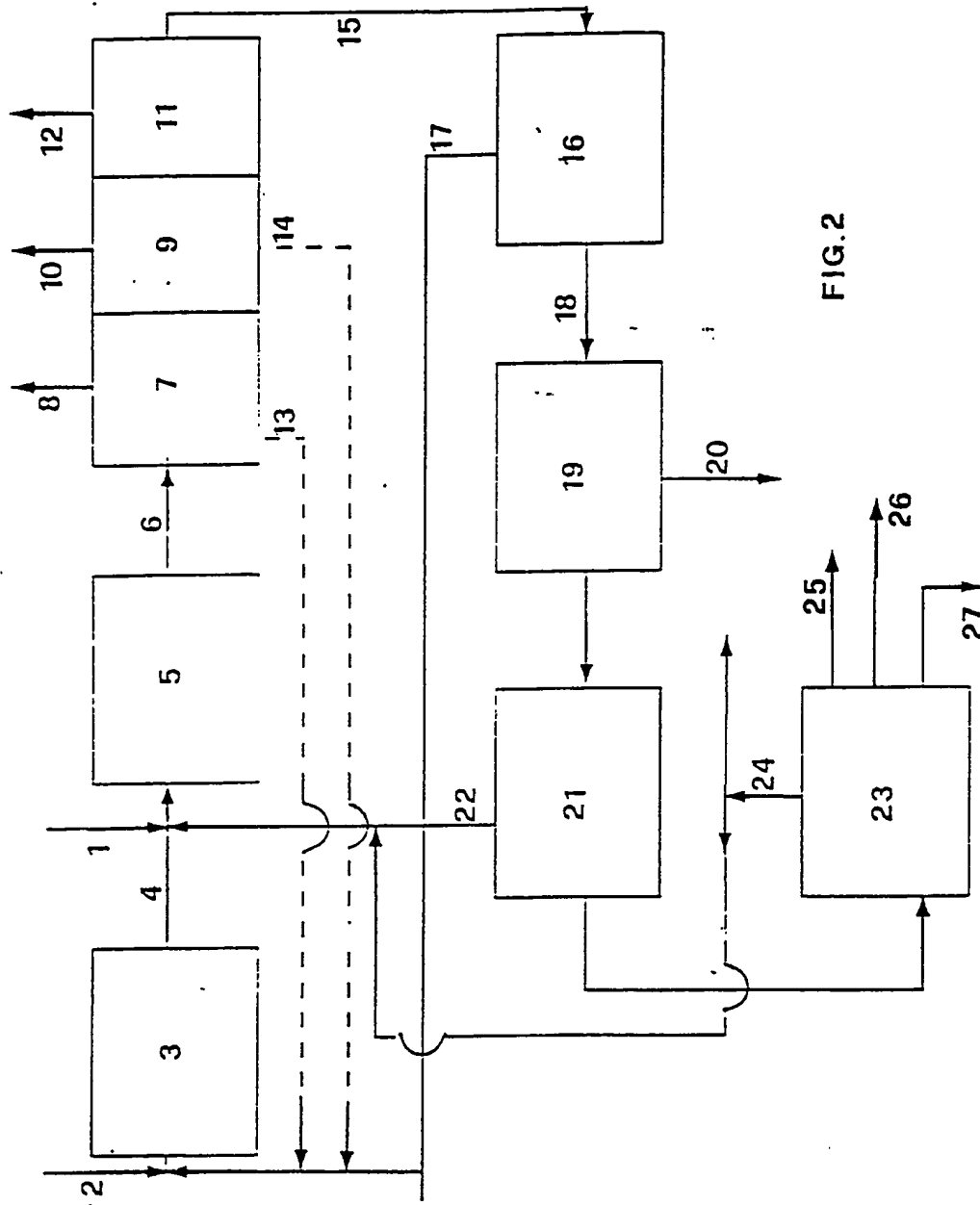


FIG. 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.